

УДК 541.68:51-73

**О МОДЕЛЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЧ-ПЛАЗМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ С  
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ СЛУЧАЙНО-НЕОДНОРОДНОЙ  
СТРУКТУРЫ<sup>1)</sup>**

**В.С. ЖЕЛТУХИН, И.А. БОРОДАЕВ, К.В. АНАНЬЕВ**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

*E-mail: vzheltukhin@gmail.com, igor-borodaev@ya.ru*

**SOME MODELS OF THE INTERACTION BETWEEN THE RF-PLASMA AND HIGH-MOLECULAR  
MATERIALS OF STOCHASTIC INHOMOGENEOUS STRUCTURE**

**V.S. ZHELTUKHIN, I.A. BORODAEV, K.V. ANANJEV**

*Kazan National Research Technological University*

**Аннотация**

В работе представлены математические модели зарядки волокнисто-пористого материала — войлока в ВЧ-плазме пониженного давления, исследования проницаемости полиуретанового нанокompозита после ВЧ-плазменной обработки, а также модель проникновения ионов плазмообразующего газа в полиэтилен. Указанные модели охватывают статистический и молекулярно-динамический подходы. Показаны особенности и применимости каждой модели.

**Ключевые слова:** Метод молекулярной динамики, метод Монте-Карло, ВЧ-плазма, полимерные материалы

**Summary**

The article presents mathematical models for charging of fibrous-porous material — felt in the RF-plasma at low pressure, investigations of the permeability of polyurethane nanocomposite after RF-plasma treatment, as well as the model of ion penetration from the plasma gas into polyethylene. These models include statistical and molecular-dynamic approaches. The features and applicability of each model were shown.

**Key words:** Molecular dynamics method, Monte-Carlo method, RF-plasma, high-molecular materials

---

**Введение**

Стремительно развивающаяся отрасль нанотехнологий предъявляет с каждым годом все более высокие требования к свойствам органических материалов, что делает задачу придания им качественно новых свойств актуальной. Одним из наиболее эффективных способов модификации наноструктур материалов является их обработка в струе плазмы высокочастотного (ВЧ) разряда пониженного давления (1.33-133 Па)[1].

Экспериментальное изучение полученных после ВЧ-плазменной обработки образцов позволяет получать сведения об изменении физико-химических свойств материала, но механизм модификации остается неясным. Таким образом, на сегодняшний день механизм воздействия ВЧ-плазмы на полимерные материалы не изучен в полной мере и экспериментальное изучение ограничено.

---

<sup>1)</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 12-01-00955, 14-01-00755) и Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, проект от 01.02.2014 г. № 2196)

Исследование механизма воздействия ВЧ-плазмы на полимерные материалы на наноуровне возможно с помощью математического моделирования. Рассмотрим статистические и молекулярно-динамические модели на примере воздействия ВЧ-плазмы на полиуретановый композит, войлок и полиэтилен.

## 2. Физические предпосылки.

Экспериментальные исследования ВЧ-разрядов в аргоне показали, что при давлениях  $P = 13,3 - 133$  Па, частоте электромагнитного поля  $f = 1,76; 13,56$  МГц, мощности разряда  $P_d = 0,5 - 4$  кВт, расходе газа  $G < 0,2 \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$  плазма обладает следующими характеристиками: степень ионизации  $10^{-4} - 10^{-5}$ , концентрация электронов  $n_e \sim 10^{15} - 10^{19} \text{ м}^{-3}$ , электронная температура  $T_e = 1 - 4$  эВ, температура атомов и ионов плазменном сгустке  $T = 0.25 - 0.35$  эВ, в плазменной струе  $T_a = 0.03 - 0.06$  эВ [1]. При указанных параметрах средняя длина свободного пробега электронов составляет  $\bar{l}_e \sim 10^{-3} \text{ м}$ , ионов  $\bar{l}_i \sim 10^{-4} \text{ м}$ , дебаевский радиус  $\lambda_D \sim 10^{-5} \text{ м}$  [1].

В процессе обработки ВЧ-плазмой пониженного давления полимер, как и любое другое тело в плазме, заряжается отрицательно и приобретает относительно плазмы плавающий потенциал  $V_f$  [2]. Отрицательный плавающий потенциал создает потенциальный барьер, преодолеть который могут только электроны, энергия которых  $\varepsilon_e > e|V_e|$  эВ. В результате у поверхности образца создается двойной электрический (дебаевский) слой, толщина которого оценивается величиной дебаевского радиуса экранирования  $\lambda_D$ .

Причиной появления отрицательного заряда на поверхности образца является то, что подвижность электронов на несколько порядков больше подвижности ионов [2]. В зависимости от плотности упаковки молекул образца заряд может проникать вглубь или находиться на поверхности. Плотность ионного тока на поверхность полимерного образца в процессе обработки ВЧ-плазмой составляет  $0.3 - 0.9 \text{ А/м}^2$  [3], что соответствует плотности ионного потока  $2 - 6 \text{ ион/(нм}^2 \cdot \text{с)}$ . Характерное время релаксации атомных состояний составляет  $\sim 10^{-13} \text{ с}$ . Это означает, что эффект кумуляции воздействия ионов на поверхность отсутствует, поэтому, несмотря на значительную энергию, обработка происходит практически без нагрева образца.

## 2. Статистическая модель зарядки войлочного образца в ВЧ-плазме.

Нетканые материалы (в частности, войлок) изготавливаются из отходов текстильного и кожевенно-мехового производства. Структура нетканых материалов является более сложной, чем структура кожи, меха и тканей, так как на многоуровневую структуру последних накладывается еще один структурный уровень — материала в целом.

Нетканые материалы относятся к пористым системам сложения, составленным из капиллярно-пористых материалов. Войлоки состоят из волокон шерсти, соединенных в процессе валяния за счет сцепления между собой кутикул шерстяного волокна. Расстояния между отдельными элементами в микроструктуре войлока составляют до нескольких сотен микрометров.

Плавающий потенциал, так же как и потенциал СПЗ, зависят только от характеристик плазмы в окрестности образца. Поэтому, казалось бы, режимы обработки образцов из одного и того же материала, но разной геометрической формы, должны быть одинаковыми, чего в действительности не наблюдается. Несомненно, что геометрическая форма и структура поверхности влияют на режимы обработки. Одним из механизмов такого влияния является величина и распределение создающего потенциальный барьер электрического заряда по образцу. В связи с высокой пористостью войлочного образца заряд распределяется по глубине и для исследования распределения заряда применяется следующая вероятностная модель.

Электростатический потенциал зависит и от заряда  $Q$  образца и от его структуры.

При моделировании заряженных слоев войлока рассматривается система параллельных равноотстоящих друг от друга на толщину ворса заряженных плоскостей, на каждой из которых распределено определенное количество отрицательного заряда, полученное из данных предыдущего численного эксперимента. Таким образом, образец войлочного материала моделируется системой слоев толщиной, равной диаметру шерстяного волокна  $d$ . Толщина всего образца берется исходя из количества слоев. Вероят-

ностная модель образца войлочного материала представляет собой последовательность векторов

$$(N_k; l_1, l_2, \dots, l_{N_k})_{k=1}^L, \quad (1)$$

где  $N_k$  — число волокон в  $k$ -м слое,  $l_i$ ,  $i = 1, \dots, N_k$  — длина  $i$ -го волокна в слое,  $L$  — количество слоев. Плавающий потенциал определялся как энергия электрона, при которой он достигает поверхности.

Процесс зарядки образца равномерным поступающим потоком электронов в момент зажигания разряда представляется следующим образом. Для каждого электрона определяется вероятность  $p$  попадания его на поверхность волокна в  $k$ -м слое как отношение площади сечения волокон в слое к площади образца. С помощью генератора равномерно распределенных случайных чисел находится случайное число  $x$ . Неравенство  $x < p$  интерпретируется как попадание электрона на поверхность волокна. Для каждого слоя подсчитывается количество электронов, попавших на поверхность волокон. Для достижения статистической достоверности результатов проводилась тысяча численных экспериментов.

Основным достоинством такой модели является простота ее реализации на ЭВМ и высокая скорость расчетов. Также, используя значение потенциала у поверхности, полученное при проведении  $M$  численных экспериментов, можно рассчитать заряд образца, необходимый для создания у его поверхности потенциала, равного плавающему.

### 3. Статистическая модель проницаемости полиуретанового нанокompозита в зависимости от ВЧ-плазменной обработки.

Для исследования процесса проникновения ионов плазмообразующего газа при обработке полимеров в ВЧ-плазме пониженного давления может использоваться следующая математическая модель на основе метода Монте-Карло.

Моделирование должно проводиться для элементарной ячейки полимера, размеры которой выбираются из того соображения, чтобы объем элементарной ячейки, выбранной для моделирования, содержал в себе как аморфную, так и кристаллическую фазы.

При моделировании кристаллической фазы полимера рассматривается система параллельных плоских слоев толщиной  $d=1$  нм. При моделировании аморфной фазы, с учетом пористости, генерируются диаметры доменов до заполнения выделенного под аморфную фазу объема. Затем каждый домен заполняется системой параллельных плоских слоев, расположенных под некоторым сгенерированным углом к горизонту. При моделировании аморфной и пористой структур толщина каждого слоя, выбирается исходя из заданной пористости. Для каждого слоя, с целью имитации пористости, генерируется количество и размер пор.

При моделировании наполненного полимера (нанокompозита) предполагается, что частицы наполнителя могут быть как агрегированы в полимер, так и располагаться в порах. Для каждого слоя генерируется равномерное по объему распределение наночастиц наполнителя, при этом диаметры наночастиц определяются случайным образом согласно нормальному закону распределения, после чего вычисляется суммарный объем и масса наполнителя в слое.

Таким образом, модель пористой структуры образца полимера представляет собой последовательность векторов по формуле

$$(N_k; d_1^{(k)}, \dots, d_{N_k}^{(k)}; V_k; r_1^{(k)}, \dots, r_l^{(k)}; f_k; \alpha_k), \quad (2)$$

где  $N_k$  — число пор в  $k$ -м слое,  $d_i^{(k)}$  — диаметр  $i$ -й поры в  $k$ -ом слое;  $V_k$  — суммарный объем частиц наполнителя в слое;  $r_j^{(k)}$  — диаметр  $j$ -й частицы наполнителя в  $k$ -м слое;  $l$  — количество частиц наполнителя (определяется динамически);  $f_k$  — фаза (аморфная или кристаллическая);  $\alpha_k$  — угол к горизонту, под которым располагается  $k$ -й слой. Число слоев выбирается исходя из толщины образца.

В случае, если полимер ненаполненный,  $V_k$  полагается равным 0.

В ходе имитации процесса бомбардировки моделируется равномерно поступающий поток атомов, последовательно проходящий сквозь слои случайно выбранных фаз. При этом учитывается снижение пористости первых слоев. Атом прекращает движение в результате полного расходования его энергии на разрыв связей между мономерами или цепями или в результате столкновения с наночастицей наполнителя.

Трек атома фиксируется в декартовой системе координат. За глубину проникновения атома плазмообразующего газа принимается длина проекции на вертикальную ось трека.

Учет различной проницаемости паров и жидкостей через полимер может быть осуществлен с помощью уравнения Нильсена

$$\frac{P_{\text{НП}}}{P_{\text{П}}} = \frac{P_{\text{М}}}{P_{\text{П}}\varphi^n + P_{\text{М}}(1 - \varphi^n)} \frac{V_{\text{ЖМ}}}{l_{\text{М}}} + \frac{V_{\text{ЖП}} + V_{\text{П}}}{l},$$

где  $P_{\text{НП}}$ ,  $P_{\text{П}}$  — проницаемости наполненного и ненаполненного полимеров,  $V_{\text{П}}$  и  $\varphi$  — объемные доли пленкообразующего материала и наполнителя,  $P_{\text{М}}$  — проницаемость по межфазной границе,  $V_{\text{ЖМ}}$ ,  $V_{\text{ЖП}}$  — объемные доли жидкости или пара в межфазной области и в полимерной матрице соответственно,  $l$  и  $l_{\text{М}}$  — факторы кривизны для полимерной матрицы и переходного слоя.

Однако определить параметры, входящие в данную формулу, после ВЧ-плазменной обработки затруднительно. Поэтому для определения проницаемости строится модель проницаемости нанокompозитного материала. Статистическая модель проницаемости обработанного образца строится как взаимодействие микрокапель воды с его поверхностью. Распределение микрокапель воды по размерам полагается  $\Gamma(1.5, 1)$ . Принимается, что капля преодолевает первый слой пленки, если в окрестности точки ее попадания на образец найдется пора, соизмеримая с диаметром капли. Указанная окрестность выбирается исходя из диаметра микрокапли. Аналогично рассматривается ее проникновение вглубь пленки сквозь остальные слои. При этом учитывается возможность слияния микрокапли, состояние которой отслеживается, с каплей, находящейся внутри образца. В этом случае, соответственно, увеличивается размер окрестности, в которой может находиться пора, через которую капля пройдет. За проницаемость принимается отношение числа прошедших сквозь образец микрокапель к числу попавших на него.

#### 4. Молекулярно-динамическая модель воздействия ионов ВЧ-плазмы на полиэтиленовый образец.

Для детального исследования процесса проникновения атомов плазмообразующего газа в образец при обработке полиэтилена в ВЧ-плазме пониженного давления создана математическая модель на основе метода молекулярной динамики.

Моделирование проводится для элементарной ячейки полимера, размеры которой составляют  $10 \times 10 \times 10 \text{ нм}^3$ , что подобрано, как указано выше, исходя из структуры полимера. Такой размер элементарной ячейки соответствует возможному размеру области кристаллической фазы полиэтилена. Степень кристалличности в ячейке принимается за 100%.

Структура полиэтилена представляется в виде строго упорядоченных атомов углерода и водорода.

Математическая модель взаимодействия плазменного иона с образцом полиэтилена описывается системой уравнений движения каждой из взаимодействующих частиц:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} &= -\frac{\sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{i,j}}{m_i}, \quad \mathbf{v}_i(0) = 0, \quad i = 1, \dots, N + 1; \\ \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \mathbf{v}_i, \quad \mathbf{r}_i(0) = \mathbf{r}_{i_0}, \quad i = 1, \dots, N + 1. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{v}_i$ ,  $\mathbf{r}_i$  — вектор скорости и радиус-вектор  $i$ -й частицы (атома или иона),  $\mathbf{r}_{i_0}$  — координаты начального положения частиц,  $\mathbf{F}_{i,j}$  — сила, действующая на  $i$ -ую частицу со стороны  $j$ -й частицы,  $m_i$  — масса  $i$ -й частицы,  $t$  — время,  $N$  — количество атомов в элементарной ячейке. Частица с индексом  $N + 1$  соответствует налетающему иону плазмообразующего газа. Силы взаимодействия атомов  $\mathbf{F}_{i,j}$  рассчитываются с помощью потенциалов:  $\mathbf{F}_{i,j} = -\nabla U_{i,j}$ . Здесь  $U_{i,j}$  рассчитывается по формуле (4).

Для достижения состояния энергетического равновесия системы производится процесс релаксации интегрированием уравнений движения (3). Продолжительность итераций обуславливается достижением минимума потенциальной энергии системы.

При молекулярно-динамическом моделировании физической или химической системы необходимо введение адекватных потенциалов (дистантных, угловых и торсионных), описывающих взаимодействие

связей и всевозможных внутри- и межмолекулярных степеней свободы. Потенциальная энергия, включающая соответствующие вклады, имеет вид [4]:

$$U = U_{\text{ВМС}} + U_{\text{ВдВ}} + U_{\text{водор}} + U_{\text{угл}} + U_{\text{торс}} + U_{\text{электростат}} + U_{\text{эмп}}, \quad (4)$$

где  $U_{\text{ВМС}}$  — потенциал внутримолекулярной связи,  $U_{\text{ВдВ}}$  — потенциал ван-дер-ваальсовского (невалентного) взаимодействия,  $U_{\text{водор}}$  — потенциал водородной связи,  $U_{\text{угл}}$  — потенциал угловой связи,  $U_{\text{торс}}$  — торсионный потенциал,  $U_{\text{электростат}}$  — электростатический потенциал,  $U_{\text{эмп}}$  — эмпирическая часть полного потенциала.

Наиболее употребительные потенциальные функции, применяемые в молекулярно-динамических расчетах приведены в работе [4].

Алгоритм вычисления классических траекторий отдельных атомов и полимерных цепей сводится к итерационному процессу, на каждом шаге которого: а) по имеющемуся набору координат материальных точек, ядер атомов, вычисляются значения сил, например, кулоновские, валентные и пр.; б) далее вычисляются значения ускорений для каждого центра, в соответствии со значением действующей результирующей силы и массы этого центра; в) затем решаются уравнения движения в предположении, что силы и ускорения не меняются во времени. Координаты центров системы для некоего, как правило, очень незначительного, времени  $\tau$  записываются в память. Новые координаты и скорости передаются на следующий шаг.

Такая механистическая модель далека от идеала, но она достаточно адекватно описывает движения молекулярных структур, если достаточно точно вычислены силовые константы и шаг интегрирования не слишком велик.

## 5. Заключение.

Представленные модели ВЧ-плазменной обработки материалов позволяют получать результаты даже в тех случаях, когда экспериментальные исследования затруднены. Сравнивая статистический и молекулярно-динамический подходы, необходимо отметить большую точность и детализацию молекулярно-динамических вычислений. При этом статистические модели приемлемы не только с точки зрения реализации их на ЭВМ и скорости расчета, но и для определения физических характеристик материалов после ВЧ-плазменной обработки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: Теория и практика применения. — Казань: Изд-во Казан.технол. ун-та, 2000. — 348 с.
2. Митчнер М., Кругер Ч. Частично ионизованные газы. — М: Мир, 1976. — 486 с.
3. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Сагбиев И.Р., Шаехов М.Ф. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления. — Казань: Изд-во Казан.технол. ун-та, 2007. — 356 с.
4. Холмуродов Х. Т., Алтайский М.В., Пузынин И.В., Дардин Т., Филатов Ф.П. Методы молекулярной динамики для моделирования физических и биологических процессов // Physics of particles and nuclei. — 2003. — Т. 34, № 3. — С. 474–515.

## REFERENCES

1. Abdullin I.Sh., Zheltukhin V.S., Kashapov N.F. High-frequency plasma-blasting treatment of materials at low pressures. Theory and practice of Application [Vysokochastotnaya plazmenno-struynaya obrabotka materialov pri ponizheniykh davleniyakh. Teoriya i praktika primeneniya]. — Kazan: Kazan University, 2000. — 348 p. (in Russian)

2. **Mitchner M., Kruger Charles H.** Partially ionized gases. — Stanford university: John Wiley, 1973.
3. **Abdillin I.Sh., Zheltukhin V.S., Sagbiev I.R., Shaekhov M.F.** Modification of nanolayers in Radio-frequency low-pressure plasmas [Modifikatsia nanoslojev v vysokochastotnoi plazme ponizennogo davlenija]. — Kazan: KSTU Publisher, 2007. — 356 p. (in Russian)
4. **Kholmurodov Kh.T., Altaisky M.V., Puzynin I.V., Darden T., Filatov F.P.** Methods of molecular dynamics for simulation of physical and biological processes // Physics of particles and nuclei. — 2003. — V. 34, № 3. — С. 244–263.